

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2004 年 10 月 28 日 (28.10.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/091776 A1

- (51) 国際特許分類: B01J 23/88, 幸町 2 0 番 1 号 三菱レイヨン株式会社大竹事業所内 Hiroshima (JP).  
27/19, C07C 253/26, 255/08
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/005332 (74) 代理人: 志賀 正武, 外 (SHIGA, Masatake et al.); 〒104-8453 東京都中央区八重洲 2 丁目 3 番 1 号 Tokyo (JP).
- (22) 国際出願日: 2004 年 4 月 14 日 (14.04.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願 2003-114131 2003 年 4 月 18 日 (18.04.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ダイヤニトリックス株式会社 (DIA-NITRIX CO., LTD.) [JP/JP]; 〒104-0031 東京都中央区京橋一丁目 1 2 番 5 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 渡辺 聖午 (WATANABE, Seigo) [JP/JP]; 〒230-0053 神奈川県横浜市鶴見区大黒町 1 0 番 1 号 ダイヤニトリックス株式会社 技術研究所内 Kanagawa (JP). 水谷 浩一 (MIZUTANI, Koichi) [JP/JP]; 〒230-0053 神奈川県横浜市鶴見区大黒町 1 0 番 1 号 ダイヤニトリックス株式会社 技術研究所内 Kanagawa (JP). 柳田 元男 (YANAGITA, Motoo) [JP/JP]; 〒230-0053 神奈川県横浜市鶴見区大黒町 1 0 番 1 号 ダイヤニトリックス株式会社 技術研究所内 Kanagawa (JP). 泉 仁子 (IZUMI, Jinko) [JP/JP]; 〒739-0693 広島県大竹市御
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ユーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: CATALYST FOR ACRYLONITRILE SYNTHESIS

(54) 発明の名称: アクリロニトリル合成用触媒

(57) Abstract: A catalyst for acrylonitrile synthesis is disclosed which is composed of particles containing silica and a composite oxide including at least molybdenum. When the Mo/Si atomic ratio in bulk composition of the catalyst is represented by A and the Mo/Si atomic ratio in surface composition of the particles is represented by B, B/A is not more than 0.6.

(57) 要約: このアクリロニトリル合成用触媒は、少なくともモリブデンを含む複合酸化物と、シリカとを含有する粒子からなり、当該触媒のバルク組成における Mo/Si 原子比を A、粒子の表面組成における Mo/Si 原子比を B としたときに、B/A が 0.6 以下である。

## 明 細 書

## アクリロニトリル合成用触媒

## 技術分野

本発明は、プロピレンを分子状酸素およびアンモニアにより気相接触アンモ酸化してアクリロニトリルを合成する際に使用する触媒に関する。

本願は、2003年4月18日に出願された特願2003-114131号に対し優先権を主張し、その内容をここに援用する。

## 背景技術

アクリロニトリル合成用触媒は、流動床アンモ酸化プロセスなどによりプロピレンからアクリロニトリルを合成するための触媒として広く知られ、現在世界各国で工業的に使用されているとともに、数多くの提案がなされている。

例えば、特公昭61-13701号公報、特開昭59-204163号公報、特開平1-228950号公報、特開平10-43595号公報、特開平10-156185号公報および米国特許第5688739号明細書（以下、先行技術文献群1と表す。）には、モリブデンおよびビスマスを主成分とする触媒が開示されている。また、特許第3217794号明細書には、モリブデンを含む触媒を用いて流動層でアクリロニトリルを製造する場合に、触媒のバルク組成におけるMoと他の金属成分との原子比を特定範囲内に維持することで、長時間に渡ってアクリロニトリル収率を高い水準に保つ方法が開示されている。

しかしながら、先行技術文献群1は、主に触媒の構成元素およびそのバルク組成比を規定することで、活性、選択性等のいわゆる触媒初期特性を向上させようとするものであって、活性および選択性を長時間に渡って高い水準に保つような触媒構造の設計技術については言及されていなかった。一方、特許第3217794号明細書には、長時間に渡ってアクリロニトリル収率を高い水準に保つ方法が開示されているものの、この文献に開示されている方法だけでは未だ不十分であり、工業的見地からさらなる改良が必要であった。

### 発明の開示

本発明は、上記事情に鑑みてなされたもので、プロピレンを気相接触アンモ酸化する際に、長時間に渡ってアクリロニトリル収率を高い水準に保つことのできるアクリロニトリル合成用触媒を提供することを課題とする。

本発明者らは、少なくともモリブデンを含む複合酸化物とシリカとを含有する粒子状の触媒を用いて、例えば流動層反応器にて長時間の反応を継続した際に、長時間に渡ってアクリロニトリル収率を高い水準に保つためには、触媒のバルク組成におけるMo/Si原子比に対する触媒粒子の表面組成におけるMo/Si原子比の比率をある値以下に制御することが重要であることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明のアクリロニトリル合成用触媒は、少なくともモリブデンを含む複合酸化物と、シリカとを含有する粒子からなるアクリロニトリル合成用触媒であって、当該触媒のバルク組成におけるMo/Si原子比をA、粒子の表面組成におけるMo/Si原子比をBとしたときに、 $B/A$ が0.6以下であることを特徴とする。

これによれば、プロピレンを分子状酸素およびアンモニアにより気相接触アンモ酸化してアクリロニトリルを合成する反応において、長時間に渡ってアクリロニトリル収率、特にアクリロニトリル選択率を高い水準に保つことができる。

### 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明のアクリロニトリル合成用触媒は、少なくともモリブデンを含む複合酸化物と、シリカとを含有する粒子からなり、プロピレンを分子状酸素およびアンモニアにより気相接触アンモ酸化してアクリロニトリルを合成する際に使用されるものであって、触媒のバルク組成におけるMo/Si原子比をA、粒子の表面組成におけるMo/Si原子比をBとしたときに、 $B/A$ が0.6以下となるものである。

ここで、「触媒のバルク組成」とは、少なくとも数十mgのアクリロニトリル合

成用触媒粒子の集合体全体の組成のことを指す。触媒のバルク組成におけるMo/Si原子比を測定する方法としては特に制限はないが、例えば、50mg以上の触媒をフッ化水素酸と塩酸とヨウ化水素酸との混合液等に溶解させた後、その溶液をICP発光分光分析法により分析してMoおよびSiをそれぞれ定量し、Mo/Si原子比を算出する方法が好ましい。通常、触媒のバルク組成におけるMo/Si原子比は、触媒を調製する際に仕込んだ原料におけるこれらの比率と同じであると考えられる。

一方、粒子の表面組成とは、アクリロニトリル合成用触媒の各粒子におけるごく表層を構成している元素の比率のことを指す。ここで、ごく表層とは、粒子表面から数nm程度の深さまでの層のことであり、X線光電子分光法(XPS法)により、X線源としてAl-K $\alpha$ 線を使用して測定されたアクリロニトリル合成用触媒のXPSスペクトルから、まず、Mo 3dのピーク面積強度とSi 2pのピーク面積強度とを算出し、ついで、各々のピーク面積強度について装置固有の相対感度因子による補正を行ったうえで、これらの比率から算出したMo/Si原子比を「粒子の表面組成におけるMo/Si原子比」と定義する。

B/Aが小さいものほど、これを使用してプロピレンの気相接触アンモ酸化を行った場合に、経時的なアクリロニトリル収率の低下、特にアクリロニトリル選択率の低下が小さくなり、特に、B/Aが0.6以下となるアクリロニトリル合成用触媒を使用してプロピレンの気相接触アンモ酸化を行うと、一層、経時的なアクリロニトリル収率の低下、特にアクリロニトリル選択率の低下が小さくなり、長時間に渡ってアクリロニトリル収率を高い水準に保つことができる。B/Aは0.45以下が好ましく、0.3以下が特に好ましい。

アクリロニトリル合成用触媒の製造方法としては、少なくともモリブデンを含む複合酸化物と、シリカとを含有する粒子から構成され、B/Aが0.6以下であるアクリロニトリル合成用触媒が得られる方法であれば特に制限はないが、まず、モリブデンおよびシリカを含む水性スラリーを調製する工程と、この水性スラリーを乾燥する工程と、得られた乾燥物を焼成する工程とを有する方法が特に好ましい。

水性スラリーの調製方法としては、水中に、少なくともモリブデン原料と、シ

リカとを添加し、攪拌すればよい。

水性スラリーを調製する際の液温については特に制限はないが、好ましくは60℃以下、より好ましくは45℃以下とする。液温が60℃を超えると、最終的に得られるアクリロニトリル合成用触媒のB/Aを0.6以下とすることが困難となる場合がある。

また、得られた水性スラリーには、必要に応じて70～105℃の範囲において熟成、濃縮等の加熱処理を施してもよいが、最終的に得られるアクリロニトリル合成用触媒のB/Aを0.6以下とするためには、熟成、濃縮等の加熱処理は行わないことが好ましい。

水性スラリーの調製に使用するモリブデン原料としては特に制限はなく、パラモリブデン酸アンモニウム、二モリブデン酸アンモニウム、三酸化モリブデン、二酸化モリブデン、モリブデン酸、塩化モリブデン等を使用できる。

また、モリブデンおよびシリカのほかに使用する原料の種類によっては、その原料の水への溶解度を調製するための成分を水性スラリーに添加してもよく、例えば硝酸塩を使用する場合には、硝酸を水性スラリー中0.1～4質量%の濃度となるように使用してもよい。

シリカ原料としては、コロイダルシリカ（シリカゾル）が好ましく、市販のものを適宜選択して使用できる。また、コロイダルシリカにおけるコロイド粒子の大きさ（直径）には特に制限はないが、2～100nmが好ましく、5～50nmが特に好ましい。また、コロイド粒子の大きさは、均一であっても数種類の大きさのものが混ざったものであってもどちらでもよい。

また、水性スラリーに使用する水の量としては、水性スラリーの固形分濃度が10～40質量%となるような量が好ましく、15～30質量%となるような量がさらに好ましい。

また、このような水性スラリーは、モリブデン、シリカ以外の他の成分を含んでいてもよい。

具体的には、最終的に得られるアクリロニトリル合成用触媒のより好ましいバルク組成としては、下記式1または式2で表される組成が挙げられるので、このようなバルク組成となるように、式1中、C、D、Eで示される元素やSbの原

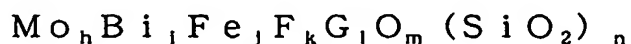
料（例えば、その元素の硝酸塩、炭酸塩、酢酸塩、アンモニウム塩、酸化物、ハロゲン化物等）や、式 2 中、F、G で示される元素や B i および F e の原料（例えば、その元素の硝酸塩、炭酸塩、酢酸塩、アンモニウム塩、酸化物、ハロゲン化物等）をあらかじめ水性スラリーに添加しておくことが好ましい。

## 式 1



ここで、式 1 中、S b、M o および O はそれぞれアンチモン、モリブデンおよび酸素を表し、C は鉄、コバルト、ニッケル、マンガン、ウラン、セリウム、スズおよび銅からなる群より選ばれた少なくとも 1 種の元素、D はバナジウムおよびタングステンからなる群より選ばれた少なくとも 1 種の元素、E はマグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、ランタン、チタン、ジルコニウム、ニオブ、タンタル、クロム、レニウム、ルテニウム、オスミウム、ロジウム、イリジウム、パラジウム、白金、銀、亜鉛、カドミウム、ホウ素、アルミニウム、ガリウム、インジウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、タリウム、ゲルマニウム、鉛、リン、ヒ素、ビスマス、セレンおよびテルルからなる群より選ばれた少なくとも 1 種の元素、S i O<sub>2</sub> はシリカを表す。ただし、a、b、c、d、e、f および g は各元素の原子比を表し、a = 10 のとき、0.1 ≤ b ≤ 15、1 ≤ c ≤ 20、0 ≤ d ≤ 10、0 ≤ e ≤ 20、10 ≤ g ≤ 200 であり、f は前記各元素の原子価を満足するのに必要な酸素の原子比である。

## 式 2



ここで、式 2 中、M o、B i、F e および O はそれぞれモリブデン、ビスマス、鉄および酸素を表し、F はナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウムおよびタリウムからなる群より選ばれた少なくとも 1 種の元素、G はコバルト、ニッケル、銅、亜鉛、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、チタン、

バナジウム、クロム、マンガン、タングステン、銀、アルミニウム、リン、ホウ素、スズ、鉛、ガリウム、ゲルマニウム、ヒ素、アンチモン、ニオブ、タンタル、ジルコニウム、インジウム、イオウ、セレン、テルル、ランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウム、ユウロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウムおよびイッテルビウムからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素、 $\text{SiO}_2$ はシリカを表す。ただし、 $h$ 、 $i$ 、 $j$ 、 $k$ 、 $l$ 、 $m$ および $n$ は各元素の原子比を表し、 $h=12$ のとき、 $0.1 \leq i \leq 5$ 、 $0.1 \leq j \leq 10$ 、 $0.01 \leq k \leq 3$ 、 $0 \leq l \leq 20$ 、 $10 \leq n \leq 200$ であり、 $m$ は前記各元素の原子価を満足するのに必要な酸素の原子比である。

このようにして得られた水性スラリーを、ついで乾燥する。乾燥方法としては特に制限はないが、得られる乾燥物の形状としては球形が好ましく、また、その粒径の調節が比較的容易であること、さらには得られるアクリロニトリル合成用触媒の $B/A$ を $0.6$ 以下に制御しやすいことから、スプレー乾燥機、特に、回転円盤型スプレー乾燥機、圧力ノズル型スプレー乾燥機、二流体ノズル型スプレー乾燥機等が好ましく用いられる。また、乾燥物の外径は、 $1 \sim 200 \mu\text{m}$ が好ましく、 $5 \sim 150 \mu\text{m}$ が特に好ましい。

この際、スプレー乾燥機乾燥室内に流通させる熱風の温度は、得られるアクリロニトリル合成用触媒の $B/A$ に影響を与えやすいことから、これを特定に制御することが好ましい。具体的には、スプレー乾燥機乾燥室内に流通させる熱風は、乾燥室内への導入口付近における温度が $130 \sim 350^\circ\text{C}$ であることが好ましく、 $140 \sim 300^\circ\text{C}$ がさらに好ましい。また、乾燥室出口付近における温度は $100 \sim 200^\circ\text{C}$ が好ましく、 $110 \sim 180^\circ\text{C}$ がさらに好ましい。また、導入口付近における温度と乾燥室出口付近における温度との差は $20 \sim 60^\circ\text{C}$ に保たれていることが好ましく、 $25 \sim 45^\circ\text{C}$ に保たれていることがさらに好ましい。

ついで、得られた乾燥物を焼成することにより、アクリロニトリル合成用触媒が得られる。

焼成温度としては特に制限はないが、乾燥物を $500 \sim 750^\circ\text{C}$ の範囲の温度で焼成することにより、望ましい触媒活性構造が形成され、得られた触媒を使用してプロピレンのアンモ酸化を行った場合に、高いアクリロニトリル収率を長時

間に渡って維持することができる。また、500～750℃での焼成する前に、より低温での予備焼成を行うことが好ましい。予備焼成は、例えば、250～400℃程度の温度、または、400～500℃程度の温度のいずれか一方の条件で行ってもよいし、両方の条件で行ってもよい。このように1～2段階の予備焼成を行った後、500～750℃の範囲の温度で焼成を行うと、非常に望ましい触媒活性構造が形成され、得られた触媒を使用してプロピレンのアンモ酸化を行った場合に、高いアクリロニトリル収率を長時間に渡って維持することができる。

焼成時間についても特に制限はないが、1時間以上焼成することが好ましい。1時間未満では、良好な触媒活性構造が形成されない場合がある。具体的には、1時間以上予備焼成した後、1時間以上500～750℃で焼成することが好ましい。

焼成方法についても特に制限はなく、汎用の焼成炉を用いることができるが、ロータリーキルン、流動焼成炉等が特に好ましく用いられる。

焼成雰囲気としては、空気が特に好ましく用いられるが、窒素、二酸化炭素等の不活性ガス、窒素酸化物、水蒸気等を一部含んでいてもよい。

このようにして得られたアクリロニトリル合成用触媒の粒子形状および大きさについては特に制限はないが、形状は球形が特に好ましく、また、その外径は1～200  $\mu\text{m}$ が好ましく、5～150  $\mu\text{m}$ が特に好ましい。

得られたアクリロニトリル合成用触媒を用いて、プロピレンを分子状酸素およびアンモニアにより気相接触アンモ酸化してアクリロニトリルを合成する方法としては、特に制限はないが、流動床反応器を用いることが好ましく、アクリロニトリル合成用触媒を流動床反応器に投入した後、例えば400～500℃、常圧～300 kPaの条件下において、少なくとも分子状酸素とアンモニアとプロピレンとを含有し、必要に応じて不活性ガスや水蒸気で希釈された原料ガスを流動床反応器に流通させることにより、プロピレンが気相接触アンモ酸化されアクリロニトリルが生成する。

原料ガス中のプロピレンの濃度は広い範囲で変えることができ、1～20容量%が適当であり、特に3～15容量%が好ましい。

原料ガスに使用する酸素源としては、空気を用いることが工業的には有利であ

るが、必要に応じて純酸素を空気と混合し空気を富化して使用してもよい。

また、原料ガス中のプロピレン対酸素のモル比は1 : 1.5 ~ 1 : 3、プロピレン対アンモニアのモル比は1 : 1 ~ 1 : 1.5が好ましい。

以上説明したように、少なくともモリブデンを含む複合酸化物と、シリカとを含有する粒子からなるアクリロニトリル合成用触媒であって、触媒のバルク組成におけるMo/Si原子比をA、粒子の表面組成におけるMo/Si原子比をBとしたときに、B/Aが0.6以下であるアクリロニトリル合成用触媒によれば、プロピレンを気相接触アンモ酸化する際に、長時間に渡ってアクリロニトリル収率を高い水準に保つことができる。

このように触媒のバルク組成におけるMo/Si原子比(=A)と、粒子の表面組成におけるMo/Si原子比(=B)との比率B/Aを特定の範囲以下とすることにより高いアクリロニトリル収率を長時間に渡って維持できる理由については明らかではないが、B/Aが小さいということは、その触媒の粒子構造において粒子表面近傍に選択的にシリカが濃縮されているということであり、また同時に、粒子表面へのMoの露出が少ないということである。よって、触媒粒子がそのような構造をとることにより、反応使用時における昇華および/または磨耗による触媒からのMo成分の散逸が効果的に低減されている可能性が考えられる。

一般に、触媒は、その粒子構造内において構成元素ができるだけ均一に分布していることが望ましいとされている例が多いが、このように粒子表面近傍に選択的にシリカが濃縮されている方が長時間に渡ってアクリロニトリル収率を高い水準に保てるという知見は非常に興味深い。

#### (実施例)

以下、本発明を実施例を示して具体的に説明する。ただし、本発明は、以下の各実施例に限定されるものではない。

なお、下記実施例および比較例中の「部」は質量部を意味する。

触媒の活性試験、触媒のバルク組成におけるMo/Si原子比の定量および触媒粒子表面組成におけるMo/Si原子比の定量は以下の要領で実施した。

#### (1) 触媒の活性試験

塔径2インチの流動床反応器を用いてプロピレンをアンモ酸化して、アクリロ

ニトリルを合成した。

原料ガスとしては、プロピレン／アンモニア／空気／水蒸気＝1／1.2／9.5／0.5（モル比）の混合ガスを用い、これをガス線速度18cm／秒で反応器内に導入した。反応温度は430℃、反応圧力は200KPaとした。

反応ガスの分析（反応試験分析）はガスクロマトグラフィーにより行った。

また、接触時間、プロピレンの転化率、アクリロニトリルの選択率およびアクリロニトリルの収率は以下のように定義される。

接触時間（秒）＝かさ密度基準の触媒容積（L）／反応条件に換算した供給ガス流量（L／秒）

プロピレンの転化率（％）＝ $Q/P \times 100$

アクリロニトリルの選択率（％）＝ $R/Q \times 100$

アクリロニトリルの収率（％）＝ $R/P \times 100$

なお、Pは供給したプロピレンのモル数、Qは反応したプロピレンのモル数、Rは生成したアクリロニトリルのモル数を表す。

#### （2）触媒のバルク組成におけるMo／Si原子比の定量

触媒0.5gに36質量％塩酸5mL、57質量％ヨウ化水素酸10mLおよび47質量％フッ化水素酸2.5mLを順次加え、密封した状態で完全に溶解させた。

その後、ポリプロピレン製メスフラスコに移液し、標線まで水で希釈しサンプル液とした。

ついで、このサンプル液を適宜希釈した上で、ICP発光分光分析装置（日本ジャーレルアッシュ社製ICAP-577）を用いてMoおよびSiを定量し、その原子比を求めた。

#### （3）触媒粒子表面組成におけるMo／Si原子比の定量

X線光電子分光分析装置（VG社製ESCALAB220iXL）を用い、X線源としてAl-k $\alpha$ 線を使用して測定を行った。

測定により得られたXPSスペクトルについて、まず、Mo3dのピーク面積強度およびSi2pのピーク面積強度を算出し、次いで各々のピーク面積強度について装置固有の相対感度因子による補正を行ったうえでその比率を求めるとい

う手順により、触媒粒子表面組成におけるMo/Si原子比を求めた。

(実施例1)

20質量%コロイダルシリカ（コロイド粒子平均直径20nm）1915部に85質量%リン酸3.3部を加えた。この液に攪拌下、パラモリブデン酸アンモニウム212.5部を640部の水に溶解したものを加え、50℃に加温し、A液とした。

別に、10質量%硝酸105部に硝酸ビスマス105.2部を溶解し、この液に硝酸ニッケル210.1部、硝酸鉄（III）87.6部、硝酸カリウム2.9部および水312部を順次加え、50℃に加温し、B液とした。

さらに別に、61質量%硝酸930.5部を水843部と混合し、そこへ電解鉄粉104.7部を少しずつ加え溶解させた。この液に三酸化アンチモン324.4部を加え、100℃で2時間加熱した。ついでこの液にホウ酸10.2部を水194部に溶解したもの、および85質量%リン酸8.9部を加えた。得られた液を乾燥した後、950℃で3時間焼成し、更に粉碎した。得られた粉碎物400部に水600部を加え、ボールミルで16時間粉碎することにより、液状物を得、50℃に加温した。これをC液とする。

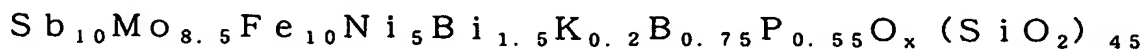
攪拌下、A液にB液を混合し、次いでC液831.1部を加え、スラリー状物を得た。

得られたスラリー状物を圧力ノズル型スプレー乾燥機にて、熱風の導入口における温度を200℃、出口における温度を160℃にコントロールしながら乾燥した。乾燥物はほぼ球形の粒子であった。

ついで、得られた乾燥物を空気雰囲気下、250℃で2時間、次いで400℃で2時間予備焼成した後、530℃で3時間流動焼成炉にて焼成することで触媒C1を得た。触媒C1はほぼ球形の粒子であり、平均粒子径は57μmであった。

こうして得られた触媒C1のバルク組成は、原料仕込み量から式3のように算出される。

式3



ここで、 $x$  は他の各元素の原子価を満足するのに必要な酸素の原子比である。

触媒 C 1 について、バルク組成における  $\text{Mo}/\text{Si}$  原子比を ICP 発光分光分析法により測定したところ、0.19 であった。この値は、上記原料仕込み量から算出した原子比、すなわち  $8.5/45$  と実質的に同じであった。

また、触媒 C 1 について、触媒粒子表面組成における  $\text{Mo}/\text{Si}$  原子比を X 線光電子分光法により測定したところ、0.08 であった。

すなわち、触媒 C 1 において、バルク組成における  $\text{Mo}/\text{Si}$  原子比に対する触媒粒子表面組成における  $\text{Mo}/\text{Si}$  原子比の比率は 0.42 であった。

触媒 C 1 について、先に説明した活性試験を接触時間 3.2 秒で行ったところ、反応開始 3 時間後におけるプロピレンの転化率は 97.4%、アクリロニトリルの選択率は 84.0%、アクリロニトリルの収率は 81.8% であった。

この反応をそのまま継続し、反応開始より 500 時間後に再び分析したところ、プロピレンの転化率は 97.2%、アクリロニトリルの選択率は 83.4%、アクリロニトリルの収率は 81.1% であった。

#### (比較例 1)

実施例 1 と同様にしてスラリー状物を得、得られたスラリー状物を圧力ノズル型スプレー乾燥機にて、熱風の導入口における温度を 330℃、出口における温度を 190℃ にコントロールしながら乾燥した。

次いで予備焼成することなくマッフル炉にて 530℃ で 3 時間焼成することで触媒 C 2 を得た。

この触媒 C 2 について、バルク組成における  $\text{Mo}/\text{Si}$  原子比を ICP 発光分光分析法により測定したところ、0.19 であった。この値は、実施例 1 で得た触媒 C 1 と実質的に同じであった。

また、触媒 C 2 について、触媒粒子表面組成における  $\text{Mo}/\text{Si}$  原子比を X 線光電子分光法により測定したところ、0.13 であった。

すなわち、触媒 C 2 において、バルク組成における  $\text{Mo}/\text{Si}$  原子比に対する触媒粒子表面組成における  $\text{Mo}/\text{Si}$  原子比の比率は 0.68 であった。

触媒 C 2 について、先に説明した活性試験を接触時間 3.2 秒にて行ったとこ

ろ、反応開始3時間後におけるプロピレンの転化率は97.5%、アクリロニトリルの選択率は83.9%、アクリロニトリルの収率は81.8%であった。

この反応をそのまま継続し、反応開始より500時間後に再び分析したところ、プロピレンの転化率は96.9%、アクリロニトリルの選択率は82.4%、アクリロニトリルの収率は79.8%であった。

#### (実施例2)

30質量%コロイダルシリカ（コロイド粒子平均直径25nm）1650.1部および水850部の混合液にパラモリブデン酸アンモニウム415.6部を溶解し、40℃に加温し、D液とした。

別に、13質量%硝酸水溶液530部に、硝酸鉄（III）142.6部、硝酸ニッケル285.1部、硝酸コバルト57.1部、硝酸マグネシウム50.3部、硝酸セリウム46.8部、硝酸ビスマス42.8部、硝酸カリウム1.6部および硝酸ルビジウム1.7を溶解させ、40℃に加温し、E液とした。

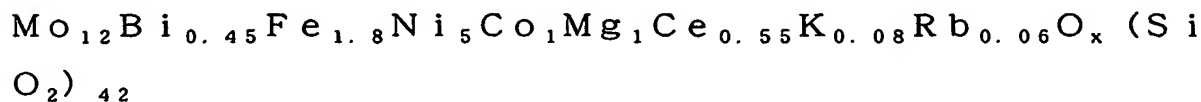
D液をよく攪拌しながら、そこにE液を混合し、スラリー状物を得た。

得られたスラリー状物を回転円盤型スプレー乾燥機にて、熱風の導入口における温度を220℃、出口における温度を170℃にコントロールしながら乾燥した。乾燥物はほぼ球形の粒子であった。

得られた乾燥物を、300℃で2時間、次いで450℃で2時間予備焼成した後、590℃で3時間流動焼成炉にて焼成することで触媒C3を得た。触媒C3はほぼ球形の粒子であり、平均粒子径は58μmであった。

こうして得られた触媒C3のバルク組成は、原料仕込み量から式4のように算出される。

#### 式4



ここで、xは他の各元素の原子価を満足するのに必要な酸素の原子比である。

触媒C3について、バルク組成におけるMo/Si原子比をICP発光分光分

析法により測定したところ、0.29であった。この値は、上記原料仕込み量から算出した原子比、すなわち12/42と実質的に同じであった。

また、触媒C3について、触媒粒子表面組成におけるMo/Si原子比をX線光電子分光法により測定したところ、0.10であった。

すなわち、触媒C3において、バルク組成におけるMo/Si原子比に対する触媒粒子表面組成におけるMo/Si原子比の比率は0.34であった。

触媒C3について、先に説明した活性試験を接触時間2.8秒にて行ったところ、反応開始3時間後におけるプロピレンの転化率は98.5%、アクリロニトリルの選択率は84.5%、アクリロニトリルの収率は83.2%であった。

この反応をそのまま継続し、反応開始より500時間後に再び分析したところ、プロピレンの転化率は98.4%、アクリロニトリルの選択率は83.9%、アクリロニトリルの収率は82.6%であった。

#### (実施例3)

実施例2と同様にしてスラリー状物を得、得られたスラリー状物を圧力ノズル型スプレー乾燥機にて、熱風の導入口における温度を180℃、出口における温度を145℃にコントロールしながら乾燥した。乾燥物はほぼ球形の粒子であった。

その後は、実施例2と同様にして触媒C4を得た。触媒C4はほぼ球形の粒子であり、平均粒子径は54μmであった。

この触媒C4について、バルク組成におけるMo/Si原子比をICP発光分光分析法により測定したところ、0.29であった。この値は、実施例2で得た触媒C3と実質的に同じであった。

また、触媒C4について、触媒粒子表面組成におけるMo/Si原子比をX線光電子分光法により測定したところ、0.05であった。

すなわち、触媒C4において、バルク組成におけるMo/Si原子比に対する触媒粒子表面組成におけるMo/Si原子比の比率は0.17であった。

触媒C4について、先に説明した活性試験を接触時間2.8秒にて行ったところ、反応開始3時間後におけるプロピレンの転化率は98.5%、アクリロニトリルの選択率は84.7%、アクリロニトリルの収率は83.4%であった。

この反応をそのまま継続し、反応開始より500時間後に再び分析したところ、プロピレンの転化率は98.4%、アクリロニトリルの選択率は84.3%、アクリロニトリルの収率は83.0%であった。

(比較例2)

実施例2と同様にしてD液およびE液を調製した。ただし、D液およびE液の温度を80℃に変更した。

D液をよく攪拌しながら、そこにE液を混合し、スラリー状物を得た。

得られたスラリー状物を回転円盤型スプレー乾燥機にて、熱風の導入口における温度を370℃、出口における温度を190℃にコントロールしながら乾燥した。

次いで予備焼成することなくマッフル炉にて590℃で3時間焼成することで触媒C5を得た。

触媒C5について、バルク組成におけるMo/Si原子比をICP発光分光分析法により測定したところ、0.29であった。この値は、実施例2および3で得た触媒C3およびC4と実質的に同じであった。

また、触媒C5について、触媒粒子表面組成におけるMo/Si原子比をX線光電子分光法により測定したところ、0.22であった。

すなわち、触媒C5において、バルク組成におけるMo/Si原子比に対する触媒粒子表面組成におけるMo/Si原子比の比率は0.76であった。

触媒C5について、先に説明した活性試験を接触時間2.8秒にて行ったところ、反応開始3時間後におけるプロピレンの転化率は98.1%、アクリロニトリルの選択率は83.3%、アクリロニトリルの収率は81.7%であった。

この反応をそのまま継続し、反応開始より500時間後に再び分析したところ、プロピレンの転化率は97.0%、アクリロニトリルの選択率は81.2%、アクリロニトリルの収率は78.8%であった。

(比較例3)

実施例2と同様にしてD液およびE液を調製した。

D液をよく攪拌しながら、そこにE液を混合し、次いで95℃まで加温した後、同温度で3時間熟成し、スラリー状物を得た。

得られたスラリー状物を圧力ノズル型スプレー乾燥機にて、熱風の導入口における温度を310℃、出口における温度を230℃にコントロールしながら乾燥した。

次いで予備焼成することなくマッフル炉にて590℃で3時間焼成することで触媒C6を得た。

この触媒C6について、バルク組成におけるMo/Si原子比をICP発光分光分析法により測定したところ、0.29であった。この値は、実施例2および3で得た触媒C3およびC4と実質的に同じであった。

また、触媒C6について、触媒粒子表面組成におけるMo/Si原子比をX線光電子分光法により測定したところ、0.21であった。

すなわち、触媒C6において、バルク組成におけるMo/Si原子比に対する触媒粒子表面組成におけるMo/Si原子比の比率は0.72であった。

触媒C6について、先に説明した活性試験を接触時間2.8秒にて行ったところ、反応開始3時間後におけるプロピレンの転化率は98.0%、アクリロニトリルの選択率は83.1%、アクリロニトリルの収率は81.4%であった。

この反応をそのまま継続し、反応開始より500時間後に再び分析したところ、プロピレンの転化率は97.3%、アクリロニトリルの選択率は81.4%、アクリロニトリルの収率は79.2%であった。

#### 産業上の利用の可能性

本発明は、アクリロニトリル合成用触媒であって、少なくともモリブデンを含む複合酸化物と、シリカとを含有する粒子からなり、当該触媒のバルク組成におけるMo/Si原子比をA、粒子の表面組成におけるMo/Si原子比をBとしたときに、B/Aが0.6以下であるので、プロピレンを分子状酸素およびアンモニアにより気相接触アンモ酸化してアクリロニトリルを合成する反応において、長時間に渡ってアクリロニトリル収率、特にアクリロニトリル選択率を高い水準に保つことができる。

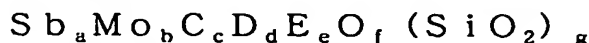
## 請求の範囲

1. アクリロニトリル合成用触媒であって、

少なくともモリブデンを含む複合酸化物と、シリカとを含有する粒子からなり、  
当該触媒のバルク組成におけるMo/Si原子比をA、粒子の表面組成におけるMo/Si原子比をBとしたときに、 $B/A$ が0.6以下である。

2. 請求項1記載のアクリロニトリル合成用触媒であって、

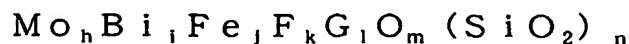
前記バルク組成は、一般式1として、



で表され、一般式1中、Sb、MoおよびOはそれぞれアンチモン、モリブデンおよび酸素を表し、Cは鉄、コバルト、ニッケル、マンガン、ウラン、セリウム、スズおよび銅からなる群より選ばれた少なくとも1種の元素、Dはバナジウムおよびタングステンからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素、Eはマグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、ランタン、チタン、ジルコニウム、ニオブ、タンタル、クロム、レニウム、ルテニウム、オスミウム、ロジウム、イリジウム、パラジウム、白金、銀、亜鉛、カドミウム、ホウ素、アルミニウム、ガリウム、インジウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、タリウム、ゲルマニウム、鉛、リン、ヒ素、ビスマス、セレンおよびテルルからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素、 $S i O_2$ はシリカを表し、a、b、c、d、e、fおよびgは各元素の原子比を表し、 $a=10$ のとき、 $0.1 \leq b \leq 15$ 、 $1 \leq c \leq 20$ 、 $0 \leq d \leq 10$ 、 $0 \leq e \leq 20$ 、 $10 \leq g \leq 200$ であり、fは前記各元素の原子価を満足するのに必要な酸素の原子比である。

3. 請求項1記載のアクリロニトリル合成用触媒であって、

前記バルク組成が、一般式2として、



で表され、一般式2中、Mo、Bi、FeおよびOはそれぞれモリブデン、ビスマス、鉄および酸素を表し、Fはナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム

およびタリウムからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素、Gはコバルト、ニッケル、銅、亜鉛、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、タングステン、銀、アルミニウム、リン、ホウ素、スズ、鉛、ガリウム、ゲルマニウム、ヒ素、アンチモン、ニオブ、タンタル、ジルコニウム、インジウム、イオウ、セレン、テルル、ランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウム、ユウロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウムおよびイッテルビウムからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素、 $\text{SiO}_2$ はシリカを表し、 $h$ 、 $i$ 、 $j$ 、 $k$ 、 $l$ 、 $m$ および $n$ は各元素の原子比を表し、 $h=12$ のとき、 $0.1 \leq i \leq 5$ 、 $0.1 \leq j \leq 10$ 、 $0.01 \leq k \leq 3$ 、 $0 \leq l \leq 20$ 、 $10 \leq n \leq 200$ であり、 $m$ は前記各元素の原子価を満足するのに必要な酸素の原子比である。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/005332

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> B01J23/88, 27/19, C07C253/26, 255/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> B01J21/00-37/36, C07C253/26, 255/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2003-064042 A (Asahi Kasei Corp.), 05 March, 2003 (05.03.03), Full description (Family: none)	1, 3
X	JP 2003-064043 A (Asahi Kasei Corp.), 05 March, 2003 (05.03.03), Full description (Family: none)	1, 3
X	JP 2003-071283 A (Asahi Kasei Corp.), 11 March, 2003 (11.03.03), Full description (Family: none)	1, 2

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
14 July, 2004 (14.07.04)

Date of mailing of the international search report  
03 August, 2004 (03.08.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/005332

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 63-295546 A (The Standard Oil Co.), 01 December, 1988 (01.12.88), Full description & DE 3882075 A & US 4769355 A & EP 288218 A2	1, 2

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl.<sup>7</sup> B01J23/88, 27/19, C07C253/26, 255/08

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl.<sup>7</sup> B01J21/00-37/36, C07C253/26, 255/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2004年
日本国登録実用新案公報	1994-2004年
日本国実用新案登録公報	1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2003-064042 A (旭化成株式会社) 2003.03.05, 明細書全体 (ファミリーなし)	1, 3
X	JP 2003-064043 A (旭化成株式会社) 2003.03.05, 明細書全体 (ファミリーなし)	1, 3
X	JP 2003-071283 A (旭化成株式会社) 2003.03.11, 明細書全体 (ファミリーなし)	1, 2

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

14.07.2004

国際調査報告の発送日 03.8.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
郵便番号 100-8915

東京都千代田区設楽三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)  
繁田 えい子

4G 9342

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 63-295546 A (ザ スタンダード オイル カンパニー) 1988. 12. 01, 明細書全体 & DE 3882075 A & US 4769355 A & EP 288218 A2	1, 2